

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Ryan Saar

**Nanomõõtmelise CaWO_4 pulbri süntees ja spektraalkineetilised
uuringud**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: füüs.-mat. kand. Vitali Nagirnõi
Dr. Marco Kirm

Tartu 2013

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Kirjanduse ülevaade	4
1.1. Volframaatide rakendused.....	4
1.2. Šeliidid ja nende kristallstruktuur	4
1.3. Tsoonstruktuur	5
1.4. Omakiirgus	7
1.5. Defektkiirgus	8
1.6. Kustumiskineetika	8
1.7. Nanosuuruse mõju laia keelutsooniga optilistele ja elektroonsetele omadustele.....	9
2. Eksperimentaalne osa	11
2.1. Pulbrid ja nende süntees	11
2.2. Proovide järeltöötlus	12
2.3. Pulbrite analüüs	13
2.3.1. Röntgendifraktsiooni (XRD) tulemused	13
2.3.2. CaWO_4 nanopulbri elektronmikroskoopia uuring.....	15
2.3.3. Raman spektrite uuring: CaWO_4 pulbrite faasikoostis	16
2.4. Pulbrite uurimine aeglahutusega spektroskoopia meetodil	17
2.4.1. Aeglahutusega spektroskoopia ja luminesentsismõõtmised	17
2.4.2. Luminesentsi kiirgusspektrid ja intensiivsuse sõltuvus.....	18
2.4.3. CaWO_4 nanopulbrite kiirgus- ja ergastusspektrid.....	18
2.4.4. CaWO_4 kiirguse kustumiskineetika	20
3. Kokkuvõte	23
Tänuavaldused.....	25
Kasutatud kirjandus.....	26
Summary	28

Sissejuhatus

Volframaatide perekonda kuuluvad materjalid (AWO_4) on pikalt olnud praktilises kasutuses. Volframaadid on osutunud väga efektiivseteks stsintillaatoriteks ning neid on laialt kasutatud teadustöös, meditsiinis, tööstuses ja turvasüsteemides. Volframaatide ulatusliku kasutamise tõttu on nende füüsikalisi omadusi uuritud juba väga pikalt.

Nõudmised materjalidele on aja jooksul muutunud üha spetsiifilisemaks ning see on sundinud uurijaid otsima uusi võimalusi, kuidas muuta olemasolevate ainete omadusi. Materjali optiliste omaduste parendamise võimalikeks meetoditeks on lisandamine luminesseeruvate ionidega (nt. haruldaste muldmetallidega), millega saab muuta kiirguskarakteristikat vastavalt vajadusele; struktuuri- ja lisandidefektide hulga vähendamine kristalli kasvutingimusi optimeerides, mille abil saab suurendada omakiirguse intensiivsust; läbipaistvate keraamikate valmistamine, mis annab kristalliga võrreldes oluliselt odavama funktsionaalmaterjali.

Volframaatidest on enim uuritud CaWO_4 , mida kasutatakse stsintillaatorina turvasüsteemide ekraanides tänu omakiirguse suurele intensiivsusele toatemperatuuril. Siiski piirab CaWO_4 kasutamist stsintillaatoritena suhteliselt pikk omakiirguse kustumisaeg, mis sõltub ergastava kiirguse või osakese energiast ja temperatuurist. Samuti esinevad materjalis defektid, mis kustutavad luminesentsi või põhjustavad pika kustumisajaga rekombinatsioonluminesentsi.

Käesolev töö on pühendatud CaWO_4 nanomõõtmelise kristalliitidega pulbri sünteesimisele põletusmeetodiga ning selle struktuuri, morfoloogia ja optiliste omaduste uurimisele erinevate eksperimentaalmeetoditega. Töö põhihüpotees on, et nanomõõtmelise teraga pulber sisaldab oluliselt väiksemal hulgal struktuuridefekte kui kristall, mis võib viia omakiirguse intensiivsuse suurenemisele. Kaugem eesmärk on sünteesida stöhhiomeetriline materjal, mis sobiks lähteaineks optiliste keraamikate valmistamiseks.

Keraamilise materjali eelised ilmnevad, kui mõnest materjalist pole võimalik kristalle valmistada või osutub viimane keerukaks ja/või kulukaks. Viimase kümnendiga on keraamiliste materjalide tootmistehnoloogiad märgatavalt arenenud ja tänaseks on mikroosakestest tehtud keraamikad visuaalselt eristamatud kristallidest. Lisaks on mõnedel juhtudel dopeeritud keraamilise materjali optilised omadused oluliselt paremad kui kristallidel [1].

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Volframaatide rakendused

CaWO_4 on juba üle saja aasta tuntud oma luminesentsi poolest. 1895. aastal kasutas Wilhelm Conrad Röntgen röntgenkiirte nähtavaks tegemiseks fotoaktiivset paberit. Peagi jõudis ta järeldusele, et fotopaber on röntgenkiirte suhtes väikese tundlikkusega ja mõõtmised on liiga aeganõudvad. Serbia teaduri Michael Pupin'i soovitusel lisati fotopaberi ja mõõdetava objekti vahele õhuke kiht kaltsiumvolframaadi fosfoori, vähendades sellega röntgenkiirtega kiiritamisaega mitu suurusjärku ning võimaldades saada parema kvaliteediga mõõtmistulemusi. Seega võib CaWO_4 pidada esimeseks teadaolevaks stsintillaatoriks [2].

Volframaadid on osutunud tehnoloogias väga kasulikuks ja sellepärast on neid palju uuritud. Nende huvipakkuvaimad omadused on seotud optika valdkonnaga ning volframaadid on laialdaselt kasutusel fosfooridena ostsillooskoopides, röntgen- ja gammakiirguse detekteerimisel meditsiiniseadmetes, lasermaterjalidena, ioniseeriva kiirguse ja ioniseerivate osakeste detektorina (näiteks tumeda aine detekteerimisel). Piiripunktides ja lennujaamade turvaväravates kasutatakse kaltsiumvolframaati pagasi kontrollimisel röntgenkiirte visualiseerimiseks. Muuhulgas otsitakse võimalusi kasutamaks seda ainet varjestatud tuumajäätmest emiteeruva gammakiirguse detekteerimisel.

Organisatsioonis CERN (Euroopa Tuumauuringute Keskus) kasutati volframaate *Compact Muon Solenoid* (CMS) detektori ehitamisel, kus detektormaterjaliks valiti PbWO_4 . Selle materjali positiivseteks omadusteks on hea optiline läbipaistvus, suur tihedus (mis on sobilik suure energiaga osakeste pidurdamiseks), kiirituskindlus, kiire kustumisaeg (nanosekundites). Antud seadme ehitamiseks läks vaja umbes 76 000 kristalli, mis kokku kaalusid sadu tonne [3,4,5].

Nd^{3+} ioonidega dopeeritud CaWO_4 kristall oli esimene tahke aktiivkeskkond pidevlaseri jaoks. Hiljem leiti, et neodüümiga dopeeritud ütrium alumiinium granaat (YAG) omab paremaid omadusi [6]

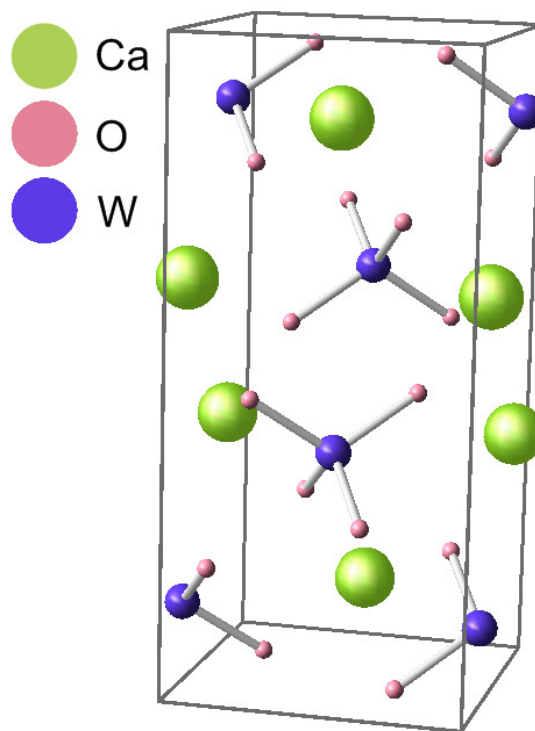
1.2. Šeliidid ja nende kristallstruktuur

1757. aastal kasutati esmakordselt sõna volfram, millega nimetati looduslikku CaWO_4 mineraali. 1821 nimetati see mineraal šeliidiks Carl Wilhelm Scheele'i auks, kes tõestas volframoksiidi olemasolu selles mineraalis. Mineraalset CaWO_4 esineb looduslikult ning see on oluline lähteaine volframaadi kristallide sünteesil ja kasvatamisel. Enamasti kasvatatakse neid kristalle Czochralski meetodit kasutades. CaWO_4 mineraal võib olla värvitu ja

läbipaistev ning värviline ja läbipaistmatu, sõltuvalt lisanditest ja nende kontsentratsioonidest. Lühilainelise ultraviolettkiirguse (UV) toimel šeliit fluorestseerub ja kiirgab erksat laiaribalist taevasinist valgust.

Metallivolfraamid, AWO_4 , on küllaltki laia keelutsooniga isolaatormaterjalid, millel esineb erinevaid kristallstruktuure. Väikeste kationide korral ($A = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ni}$ või Zn) tekib kristalliseerumisel monokliinne volframiidi struktuur. Volframi ioon on ümbritsetud kuue hapniku aatomiga, moodustades oktaedrilise oksüaniooni WO_6 . Suurte kationide korral ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$ või Pb) tekib tetragonaalne šeliitstruktuur, kus aniooniks on WO_4 molekulaarne kompleks. Esineb veel teisigi struktuure, mis sarnanevad šeliidi struktuurile, nagu näiteks monokliinne HgWO_4 ruumirühmaga $C2/c$, kuubiline SnWO_4 ($P2_13$) ja trikliinne CuWO_4 ($P\bar{1}$) [7].

Käesolevas töös uuritud CaWO_4 on šeliidi kristallstruktuuriga ja kuulub tetragonaalsesse ruumirühma. Joonisel 1 kujutatud ühikrakus, mille võreparameetrid on $a=b=5.2429 \text{ \AA}$, $c=11.3737 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, on formaalselt neli molekuli. Oksüanioon moodustab tetragonaalse, kuid kergelt kokku surutud dipüramiidi [8]. Kristall on väga iooniline Ca^{2+} ioonidega ja tetraedriliste WO_4^{4-} anioonidega, kus $\alpha \approx 2$. WO_4^{4-} aniooni formaalsed laengud on W^{+2} ja O^{-2} ning $4\gamma - \beta \equiv \alpha$. Anioonil on lühikesed W-O sidemed, mille pikkused jäävad vahemikku 1.7-1.8 \AA ning mis on väga jäigad isegi täiendava rõhu rakendamisel [9].



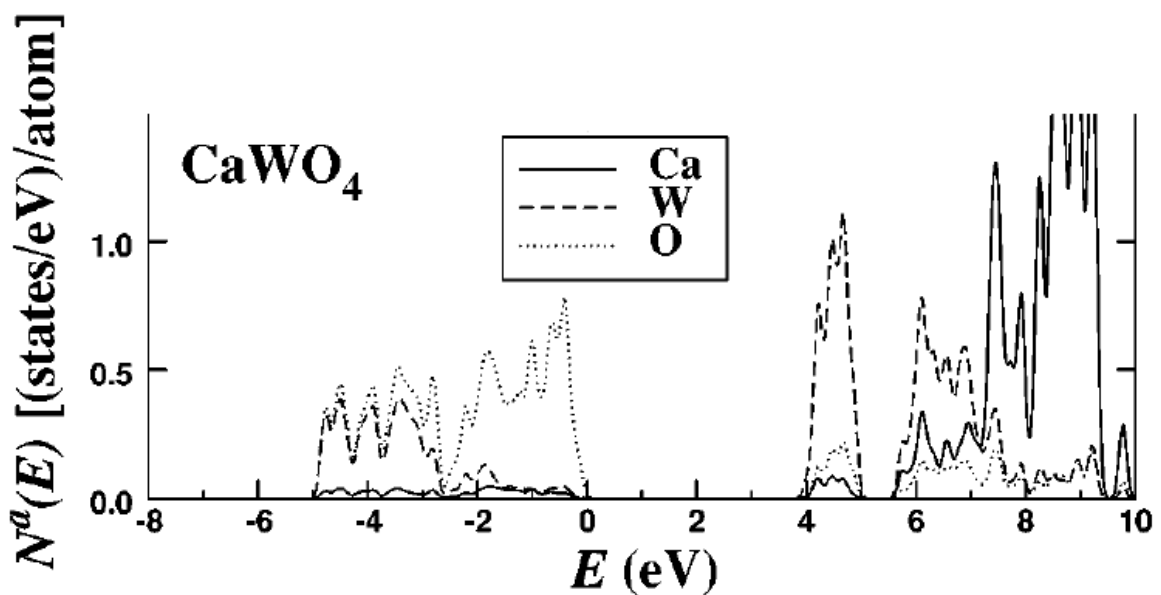
Joonis 1. CaWO_4 ühikrakk.

1.3. Tsoonistruktuur

Materjalis toimuvatest elektronüleminekutest ja luminesentsi tekkest arusaamiseks on vajalik mõista selle materjali elektronseisundite struktuuri. Optiliste omaduste määramisel on olulised mõisted valentstsoon, juhtivustsoon ja keelutsoon. Aatomite elektronorbitaalid moodustavad kristallis elektronseisundite tsoone. Pooljuhtide ja dielektrikute korral kutsutakse kõrgeimat elektronidega täidetud tsooni valentstsooniks ja kõige madalamat

laengukandjatega täitmata tsooni juhtivustsooniks. Nende kahe tsooni vahele jääb keelutsoon, kus põhiaine elektronseisundid puuduvad. Kui valentstsoonis olev elektron saab piisaval hulgal lisaenergiat, et ületada keelutsoon, siis siirdub üks valentstsooni elektron juhtivustsooni ehk toimub tsoon-tsoon neeldumine. Seda kutsutakse ka aine oma- ehk fundamentaalneeldumiseks. Juhtivustsoonis olevate elektronide liikumise tõttu on materjal võimeline elektrit juhtima. Tavaliselt on ergastatud olekud suhteliselt lühikese elueaga (kuni millisekunditeni) ning relakseerudes läheb elektron tagasi valentstsooni.

Nii pooljuhtidel kui ka isolaatoritel on keelutsoon. Pooljuhtidel võivad elektronid ergastuda juhtivustsooni ainuüksi materjali kuumutamisel, seda seoses keelutsooni väikese laiusga. Isolaatorite keelutsooni laius on suurem ja elektronide ergastamiseks on vaja osakesi või footoneid, mille energiad algavad mõnest elektronvoldist. Käesolevas töös uuritud materjali keelutsooni laius on 5.27 eV [10]. CaWO_4 ergastumine toimub otsesiirdega valentstsoonist juhtivustsooni.



Joonis 2. CaWO_4 seisunditihedused kristallis [8].

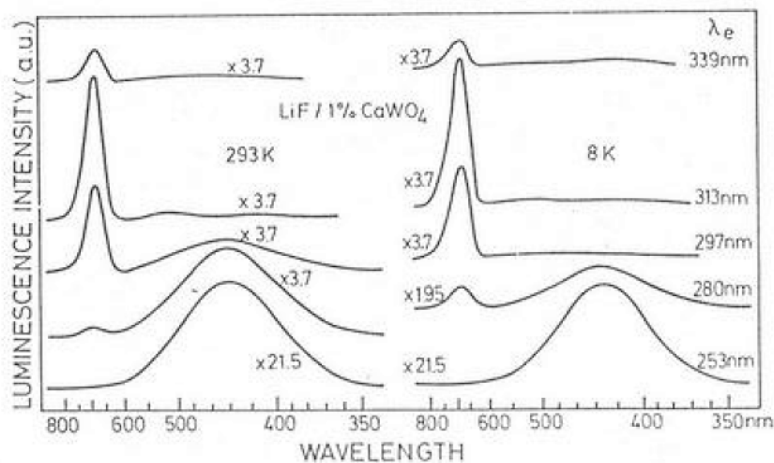
Joonisel 2 on kujutatud CaWO_4 tsoonistruktuur keelutsoonipiirkonnas. Valentstsooni alumine osa, -3 eV – -5 eV, on O ja W olekutiheduste panus enam-vähem võrdne. Väärtustel 0 – -3 eV on hapniku 2p orbitaalide panus põhiline. Ühikraku kohta on hapniku panus neli korda suurem kui Ca ja W. Juhtivustsooni põhi, 4 eV – 5 eV ja 5,5 eV – 7 eV, on moodustatud domineerivalt W 5d orbitaalidest ning 7 eV - 9 eV piirkonnas on ülekaalus Ca 3d olekud. Vahemikus 5 eV – 5,5 eV puuduvad elektronide seisundid.

Kui footoni energia saab võrdseks vähemalt keelutsooni laiussega, muutub võimalikuks tsoon-tsoon neeldumine, mille käigus üks valentstsooni elektron siirdub juhtivustsooni, ehk tsoonstruktuuri arvestades, toimub üleminek O 2p seisunditelt W 5d seisunditele. CaWO_4 omakiirgust seostatakse $[\text{WO}_4]^{2-}$ oksüaniooniga [8].

1.4. Omakiirgus

Kuigi CaWO_4 kiirgusspekter on hästi uuritud, on mõned küsimused siiski vastuseta. Kui antud aine kristalli ergastada lühilainelise ultraviolettkiirgusega ($\lambda < 267 \text{ nm}$), siis on kiirgusspektrilt näha niinimetatud sinist kiirgust, mille peamise komponendi lainepikkuse maksimum asub 420 nm piirkonnas [8]. Kasutades ergastamiseks pikemaid lainepikkuseid, on võimalik näha rohelist kiirgust ja väga nõrgalt ka punast kiirgust. Vastavate lainepikkuste maksimumid on 536 nm (2.31 eV) ja 620 nm (2.00 eV). Viimased kaks kiirgust ei kuulu omakiirguste hulka, vaid on seotud kristalli defektide või lisanditega [11, 12].

Sinise kiirguse põhjuseks on laengukandjate siire hapnikult volframi aatomile $[\text{WO}_4]^{2-}$ anioonis, mis tekitab oksüanioonil eksitonilaadse seisundi. Eksiton on seotud elektron-auk paar, mis kokku moodustab elektriliselt neutraalse kvaasiosakese. See eksiton omakorda laguneb kiirguslikult, andes teatud luminesentskiirgust. Tekkiva Frenkeli eksitoni seoseenergia on piisavalt suur, et vältida laengu delokaliseerumist. Footoni kiirgumine toimub, kui volframi 5d orbitaalil lokaliseerunud elektron rekombineerub hapniku tühjale 2p orbitaalile, millele vastab aukseisund tahkises, viibki 420 nm kiirguse tekkimiseni [10, 12, 13, 14].



Joonis 3. 1% CaWO_4 -ga dopeeritud LiF kristalli kiirgusspektrid 293 K ja 8 K juures. Erinevate lainepikkustega ergastamisel on näha defektivaba CaWO_4 kiirgusspekter 450nm piirkonnas [10].

Võrdlemaks faasipuhast defektideta CaWO_4 kristalli defektidega kristalliga, dopeeris Grasser LiF kristalli 1% CaWO_4 -ga. Olles veendunud, et lisandiioonid on LiF kristallis ühtlaselt jaotunud, mõõtis ta mõlema proovi kiirgusspektrid. Selgus, et LiF kristall, millel puudusid järgnevas peatükis nimetatud CaWO_4 võimalikud defektid, kiirgas ainult CaWO_4

omast sinist kiirgust (joonis 3). Jooniselt 3 on sinisele kiirgusele lisaks nähtav punase kiirguse komponent võib olla põhjustatud LiF maatriksist [10].

1.5. Defektkiirgus

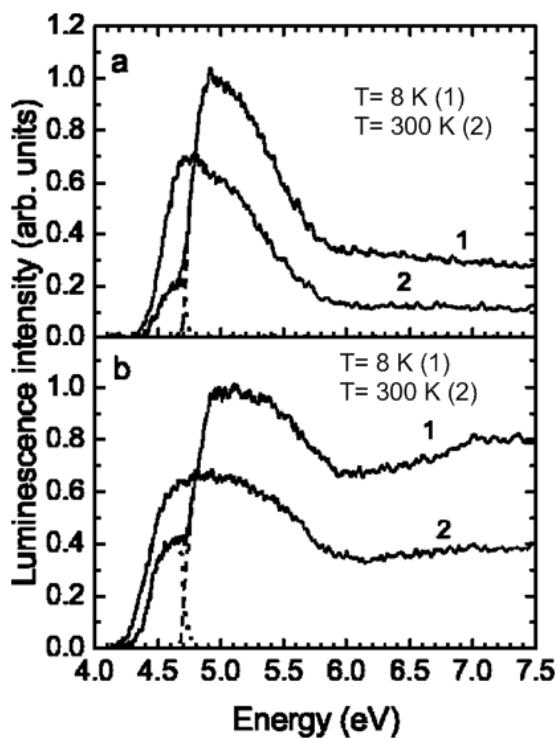
CaWO_4 kristallide ja kilede puhul esineb tihti peale sinise omakiirguse ka rohelist ja punast kiirgust. Roheline kiirgus tekib, kui ergastada kristalli 4.2 - 4.7 eV ning selle kiirguse maksimum jääb 2.3 – 2.48 eV (500-540 nm) juurde. Jooniselt 4 on näha rohelse kiirguse ergastusspektrit kahel erineval proovil [15].

Rohelse kiirguse tõlgendamisel esineb vastuolulisi arvamusi. Rohelse kiirguse tekke põhjuseks on pakutud järgmiseid variante: 1) kiirgab WO_3 tsenter, hapnikuvakantsi sisaldav oksüanioon, 2) kiirgab $[\text{WO}_4]^{2-}$ oksüanioon,

mida häirib kõrvalolev hapnikuvakants. Mõlemal juhul eeldatakse, et CaWO_4

kiirgusspekter koosneb regulaarse $[\text{WO}_4]^{2-}$ kompleksi kiirgusest ning kiirgusest, mis on seotud hapnikuvakantsiga [11, 13].

Punase kiirguse põhjuseks on välja pakutud elektroonseid üleminekuid WO_3 kompleksis [10, 14].

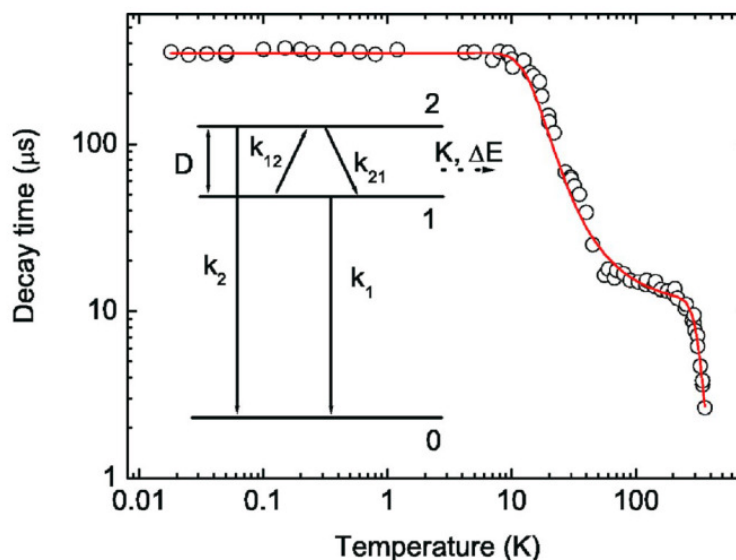


Joonis 4. CaWO_4 kristalli ergastusspekter kahe erineva proovi jaoks.[15]

1.6. Kustumiskineetika

Detektormaterjalilt eeldatakse pärast osakeste või kõrge energiaga footonitega kiiritamist saada kohest vastust kiirguse teel, stsintillatsiooni. CaWO_4 kasutamist teadusaparaatides piirab paraku suhteliselt pikk luminesentsi kustumisaeg ehk teisisõnu eluiga. CaWO_4 kustumiskineetikat iseloomustab energianivoode tripletne süsteem, mis on toodud joonisel 5. Numbritega 0, 1 ja 2 on tähistatud vastavalt põhiseisund, metastabiilne nivoo ja kiirguslik dublett. Parameeter D iseloomustab spinorbitaalset lõhestumist, mille energia jääb alla 0.1eV piirkonda.

Kiirgusliku ülemineku tõenäosus seisundist 1 on mitu järku väiksem kui seisundist 2. See seletab CaWO_4 eksitoni kiirguse väga iseloomuliku kustumisaja sõltuvuse temperatuurist (joonis 5). Madalatel temperatuuridel ($T < 10 \text{ K}$), kus on asustatud praktiliselt ainult seisund 1, on



Joonis 5. Tripletse süsteemi kustumiskineetika ülevaade. Kustumisaja sõltuvus temperatuurist [15].

ülekaalus k_1 üleminekud millede kustumisaeg on ~ 400

μs . Kõrgematel temperatuuridel ($T > 10 \text{ K}$) seisundi 2 asustatus kasvab ning toimuma hakkavad ka k_2 üleminekud, mille tõttu lüheneb kustumisaeg. Temperatuuridel alates 60 K on nivood 1 ja 2 täielikus termilises tasakaalus. Kustumisaja temperatuurisõltuvus moodustab platoo, kus domineerivad k_2 üleminekud. Temperatuuridel üle 250 K toimub soojuslik kustutamine, mille mõjul väheneb eksitoni eluiga veelgi. Selle protsessi mõjul väheneb ka luminestsentsi intensiivsus. Toatemperatuuril on CaWO_4 kustumisaeg $8 \mu\text{s}$ [16].

1.7. Nanosuuruse mõju laia keelutsooniga optilistele ja elektroonsetele omadustele

Kaasaegse teaduse üheks olulisemaks märksõnaks on „nano“. Aktiivselt tegeletakse materjalide nanomõõtmelisusega kaasnevate efektide ja omaduste muutumise uurimisega. Osakeste suurusest sõltuvad: struktuursed, mehaanilised, termodünaamilised, optilised, keemilised, elektrilised ja teised omadused.

Nanokristalli suurus ja kuju mõjutavad aine elektroonseid omadused, nende hulgas on keelutsooni laius, eksitoni seoseenergia, vahetusinteraktsioon [17]. Nanomõõtmelisusel on veel teisigi mõjusid. Sünteesitud nanokristallide (suuruste vahemikus 3.6-32.4 nm) Raman spektrid on nihkunud madalamate sageduste poole ja piigid on ebasümmeetrilised. Seda on täheldatud ka teiste nanomõõtmeliste oksiidide puhul, näiteks TiO_2 ja SnO_2 . CaWO_4 nanokristallide puhul toimub väga väikeste mõõtmete korral võre paisumine, mille tõttu suureneb keskmine W-O vaheline sideme pikkus. Järelikult vähenevad jõukonstandid, mis vastavad W-O vahelise sideme võnkumisele. Seda näitasid ka infrapunaspektroskoopia mõõtmistulemused [17].

CaWO_4 nanokristallide neeldumisspektris on samuti erinevused võrreldes antud kontekstis lõpmatute mõõtmetega kristalliga. Difusioonhajumise piigi nihet 34 nm võrra väiksemate lainepikkuste poole on seostatud CaWO_4 keelutsooni laienemisega, kui nanopulbri kristalliidi suuruse vähendamisel 32.4 nm-ilt 3.6 nm-ile [18].

Luminestsentsi karakteristikat mõjutavad osakeste nanosuurusega kaasnevad struktuuriefektid. Mõõtmete vähenemisega kaasnevad pinnaefektid suurendavad ainele mõjutavat rõhku, mis omakorda põhjustab struktuuri korratust, võrekonstantide väikest muutust ja kristallivälja fluktuatsioone. Struktuuri korratus võib viia elektronide ja aukude lõksude muutusele, mis ei pruugi otseselt luminestsentsiomadusi muuta, kuid võib mõjutada energia ülekannet laengukandjatelt kiirgustsentrileni. Kuna luminestsentsi kustumistsentrid on tihti pinnal ning nanoosakestel on suur eripind, siis tähendab see eksitonide suuremat tõenäosust migreeruda pinnale ja seal mittekiirguslikult rekombineeruda [19].

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Pulbrid ja nende süntees

Nanomõõtmeliste kristalliitidega pulbrite sünteesimiseks on mitmeid erinevaid võimalusi: sool-geel protsess, mikroemulsioon protsess, sadestamisprotsess, kiire põlemismeetod ja leidub teisi meetodeid, näiteks kasutakse laseri vastamõju ainega.

Pulbri sünteesi aluseks valiti Lou ja Chen (2008) artikkel, kus on kirjeldatud euroopiumiga dopeeritud CaWO_4 nanopulbri valmistamist. Selle alusel valiti tarvilikud lähteained ning saadi oskusteave protsessi läbiviimise kohta.

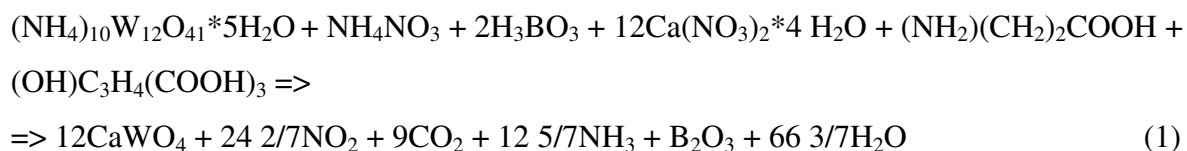
Nanomõõtmeliste kristallidega pulbri tegemiseks kasutati isesüttivat põlemismeetodit. See on lihtne, efektiivne ja odav viis paljude rakendusliku tähtsusega luminescentsmaterjalide valmistamiseks. Selle meetodi populaarsus tänapäeval on tingitud võimalusest saada nanomõõtmeliste kristalliitidega materjale. Reaktsiooni käiguks on oluline lähteainete segu, mis peab olema võimalikult homogeenne. Vesilahuses saavutatakse lähteainete lahustumine ja ühtlane segunemine. Selle protsessi käigus toimub eksotermiline reaktsioon homogeense vesilahuse, erinevate oksüdeerijate ja kütuse vahel, ilma olulise välise abita. Pulbri valmistamisel toimuv kiire põlemisreaktsioon toimub väga lihtsalt, sest lisaks välisele kuumutamisele aitab kaasa ka eksotermilisest reaktsioonist vabanev energia, mis tekib kaltsiumnitraadi ja kütuse põlemisel [20].

Kokku valmistati 3 erinevat katseobjekti. Kogu protseduur koosnes kahe vesilahuse tegemisest, nende kokkusegamisest ja pulbri sünteesist vertikaalahjus. Seejärel kuumutati saadud pulbreid kuumutati seejärel kõrge temperatuuri juures. Järelkuumutamine on vajalik reaktsiooni käigus proovi sattunud tahmaosakeste välja põletamiseks.

Katseobjekti sünteesimiseks kasutati kuut erinevat lähteainet:

- ammooniumvolframaat $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- ammooniumnitraat NH_4NO_3 ,
- boorhape H_3BO_3 ,
- kaltsiumnitraat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- sidrunhape $(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$,
- kütusena β -alaniini $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ või karbamiidi $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

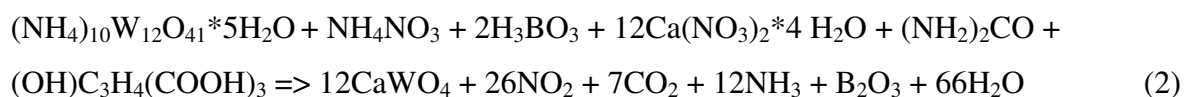
Vastava keemilise reaktsiooni võrrand esimese pulbri sünteesiks on toodud allpool, selle alusel on arvutatud ka vajaminevad lähteainete hulgad.



Esimese pulbri valmistamisel kasutati esimese vesilahuse tegemiseks 2.5046 g ammooniumvolframaati, 0.0640 g ammooniumnitraati ja 0.0989 g boorhapet ning teise vesilahuse jaoks võeti 2.2429 g kaltsiumnitraati ja 1.8252 g sidrunhapet. Mõlemaid lahuseid segati kuni lähteained lahustusid, kuid esimest lahust kuumutati 80°C juures. Seejärel valati lahused kokku ja jäeti segama 2 tunniks 80°C juurde. 15 minutit enne segamise lõppu lisati 4.539 g β-alaniini. Selge läbipaistev lahus asetati ahju, mis oli eelnevalt kuumutatud 500°C. Lahtises kvartsanumas aurustus vesi umbes 15 minuti jooksul. Seejärel toimus iseeneselik reaktsioon: eraldus rohkelt suitsu, tekkis ammoniaagi lõhn ning lähteainete segu põles roheline leegiga. Reaktsioon lõppes ligikaudu minutiga. Pärast seda kuumutati proovi samas ahjus veel 15 minutit. Saadud proov oli tahke ja kohev ning mustunud süsinikust. Proov pudenedes hõlpsalt pulbriks. Pulber jäeti 12 tunniks kuivatusahju 130°C juurde, et eemaldada niiskus.

Teise ja kolmanda pulbri valmistamiseks kasutati sarnaseid koostisaineid samas hulgas nagu kasutati esimese lahuse puhul. Kaalutud kemikaalide massierinevused olid kolmandas komakohas. Järgnevate lahuste valmistamiseks vahetati sidrunhappe tarnijat ning peamine erinevus oli kütuses - seekord kasutati karbamiidi. Karbamiid sisaldab vähem süsinikku ja pole nii oksüdatiivne, mille tulemusel peaks proovi tekkima vähem süsinikku.

Teise ja kolmanda pulbri sünteesimise reaktsioonivõrrand:



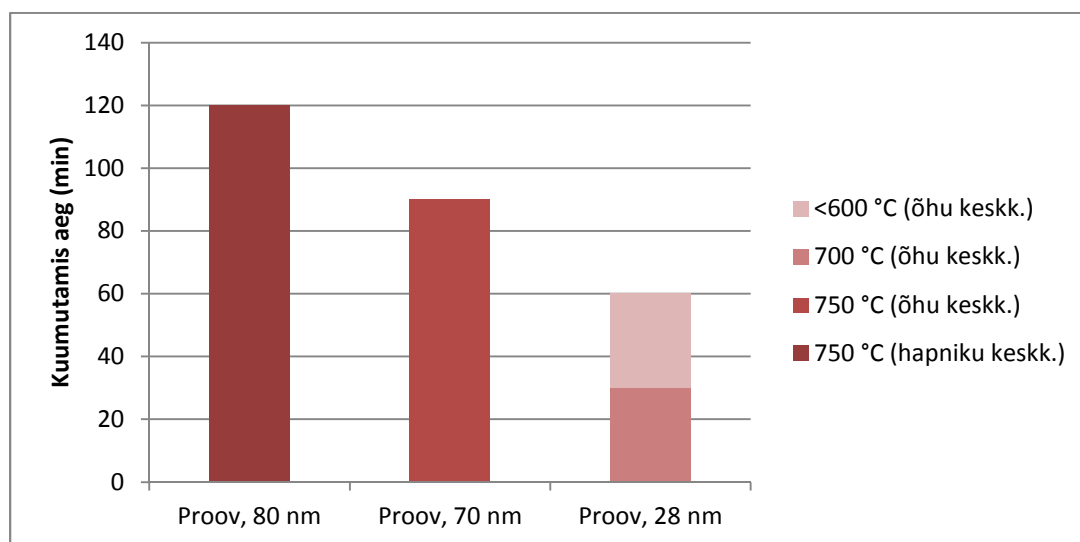
Reaktsioonid kulgesid rahulikumalt ning eraldus vaid suitsu ja ammoniaagi lõhna, kuid leeki ei täheldatud. Saadud produktid peenestati pulbriks.

2.2. Proovide järeltöötlus

Sünteesitud pulbreid pidi enne mõõtmisi töötleva. Esmalt peenestati tahket vahtu meenutav pulber uhmriga. Seejärel oli oluliseks sammuks järelkuumutamine. Ahjus kuumutamine on vajalik põlemisreaktsiooni kütusest tekkinud süsiniku eraldamiseks.

Proovid asetati platinaküveti, mis lükati ahju kvartstorusse. Esimese katseobjekti kuumutamisel kasutati hapniku keskkonda. Seda meetodit prooviti eesmärgiga, vähendada Schottky defekte ehk hapniku vakantside hulka. Kuumutamine toimus küllaltki kõrgel

temperatuuril ja pikka aega: 750°C 2 tunni jooksul (vt joonis 6). Need tingimused olid piisavad, et süsinik proovist eralduks. Sellisel viisil saadud pulber sisaldas palju WO₃ ja pulbri kristalliidid olid suhteliselt suured. Sellepärast otsustati teise pulbri puhul jääda õhukeskkonna juurde ja proovida lühemat kuumutamisaega. 700°C 1.5 tunni jooksul oli piisav, et saadud proov muutuks valgeks. Varasema katse käigus oli näha, et süsiniku väljapõlemine hakkas toimuma juba vertikaalahjus vähem kui 600°C juures. Sellepärast muudeti kolmanda proovi kuumutamistingimusi: pool tundi 550-600°C ja pool tundi 700°C juures. Lühem kuumutusaeg ja madalam temperatuur on olulised, et pidurdada kristalliitide kasvamist.



Joonis 6. Nanopulbrite (joonisel antud kristalliitide suuruse järgi) järelkuumutamisel kasutatud temperatuurid ja kuumutamistsükli pikkus.

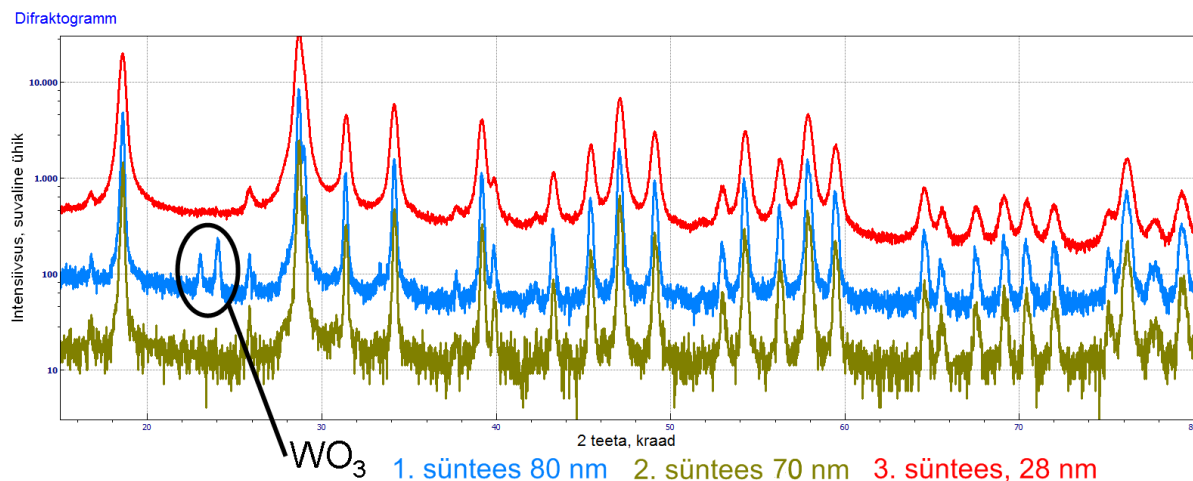
2.3. Pulbrite analüüs

2.3.1. Röntgendifraktsiooni (XRD) tulemused

Difraktsiooniks nimetatakse röntgenstruktuuranalüüsis röntgenkiirte koherentset hajumist kristallilt, mille tulemusena tekib teatud üksikutes suundades röntgenkiirte intensiivsuse kasv (konstruktiivne interferents) ja ülejäänud suundades on nende intensiivsus nulli lähedane, sest hajunud kiired kustutavad üksteist (destruktiivne interferents) ning signaalikanalis registreeritakse vaid detektorifoon.

Difraktsioon toimub vaid teatud Braggi nurkade θ korral. Röntgenpeegeldus toimub kõigi langemisnurkade α korral. Difrageerunud kiire moodustamisest võtavad osa kõik aines olevad ja primaarkiire teele jäävad aatomid. Peegeldus toimub vaid õhukeses pinnakihis. Sarnaselt teistele kasutatud meetoditele on röntgendifraktsioonanalüüsiga teostatud

mõõtmised kiired ja lihtsad. Saadud mõõtetulemus on täpne ja annab piisavalt kvalitatiivset informatsiooni juba mõõtmise käigus ja töötlemata difraktogrammidele. Proovi ettevalmistamine, ka mitmekomponentsete segude korral, on suhteliselt lihtne: ei ole vaja erilisi vahendeid peale küveti ja seibi, kus proov pressida tabletiks. See võimaldab kiirelt analüüsida tundmatuid materjale ning aitab neid karakteriseerida. Identifitseerimine käib mõõdetud difraktsiooni maksimumide ja andmebaasis olevate difraktsiooniandmete võrdlemisel [21].



Joonis 7. Sünteesitud CaWO₄ nanopulbrite difraktogrammid.

Antud töös kasutati röntgendifraktsiooni analüüsimeetodit. Eesmärgiks oli välja selgitada, kas pulber on faasiliselt puhas ning kas kristalliitide suurus vastab soovitud suurusele. Rietveldi analüüsi kasutades saab välja arvutada keskmise kristalli suuruse. Enne mõõtmist valmistati proov ette: esimesel kahel juhul pressiti pulber vormi ja kolmandal juhul täideti kvartsküvet pulbriga. Proovid mõõdeti toatemperatuuril Bragg-Brentano meetodiga, nurkade vahemikus 10-80° ja lainepikkusel 1.54 Å.

Joonisel 7 on toodud kolme CaWO₄ nanopulbri XRD analüüsi tulemused. Sellelt on näha, et esimene pulber (joonisel sinine joon) pole faasiliselt puhas vaid selles esineb WO₃, mille difraktsiooni maksimumide asukohad jäävad 23° ja 24° juurde. WO₃-faasi kogus nanopulbris on 5% juures. Hinnang saadi programmis PowderCell, kõrvutades difraktsioonimaksimumid.

Rietveldi meetodiga arvutati välja keskmised kristalliitide suurused. Esimese pulbri kristalliidi suurus oli umbes 80 nm. Teine sünteesitud pulber oli faasiliselt puhas ja kristalliidi suuruseks saadi 70 nm. Viimase proovi mõõtmine andis käesoleva töö eesmärgi silmas pidades – saada võimalikult väikse kristalliidi suurusega pulber – kõige parema tulemuse: faasiliselt puhas pulber keskmise kristalliidi läbimõõduga 28 nm.

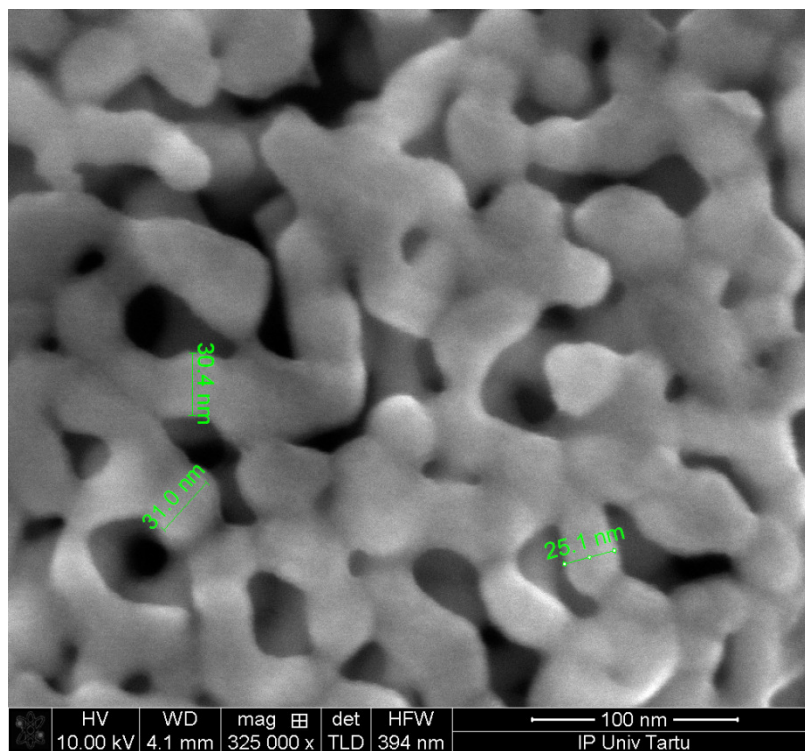
2.3.2. CaWO_4 nanopulbri elektronmikroskoopia uuring

Sünteesitud pulbri omadustest parema ettekujutuse saamiseks uuriti seda skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), see võimaldas kindlaks teha osakeste suuruse ja morfoloogia. Kuna antud töös oli oluline just kristalliidi suurus, siis tehti see uuring pulbrile, kus tera suurus oli XRD mõõtmiste alusel kõige väiksem. XRD

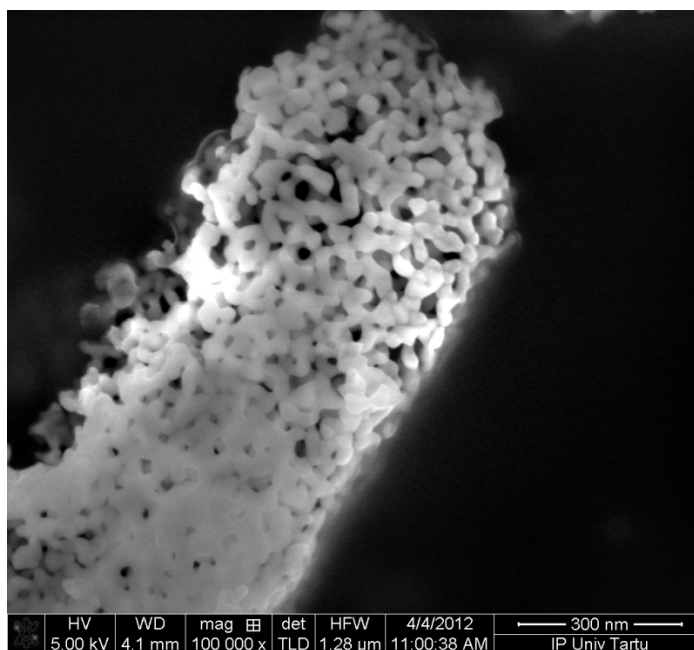
meetodiga määrati keskmine kristalliidi suurus, kuid see meetod ei anna infot kristalliitide kuju ja suuruse jaotuse kohta.

Pildilt 1 on näha, et nanopulber koosneb nanoosakestest, mis on van der Waalsi jõudude tõttu üksteise külge kleepunud. Antud nähtus, aglomeratsioon, on tavaline nanopulbrite juures. Kolmanda sünteesi käigus saadud pulbri osakesed on kerakujulised ja nende suuruste dispersioon on küllaltki väike, enamik on 25-35 nm vahel.

Küllaltki sarnase suurusega osakesed viitavad asjaolule, et põletus- sünteesimeetodil toimub enamuse kristallisatsioonitsentrite moodustumine suhteliselt ühel ajal ja



Pilt 1. SEM pilt CaWO_4 nanopulbrist. Keskmine kristalliitide suurus XRD mõõtmistulemusest arvatult 28 nm.



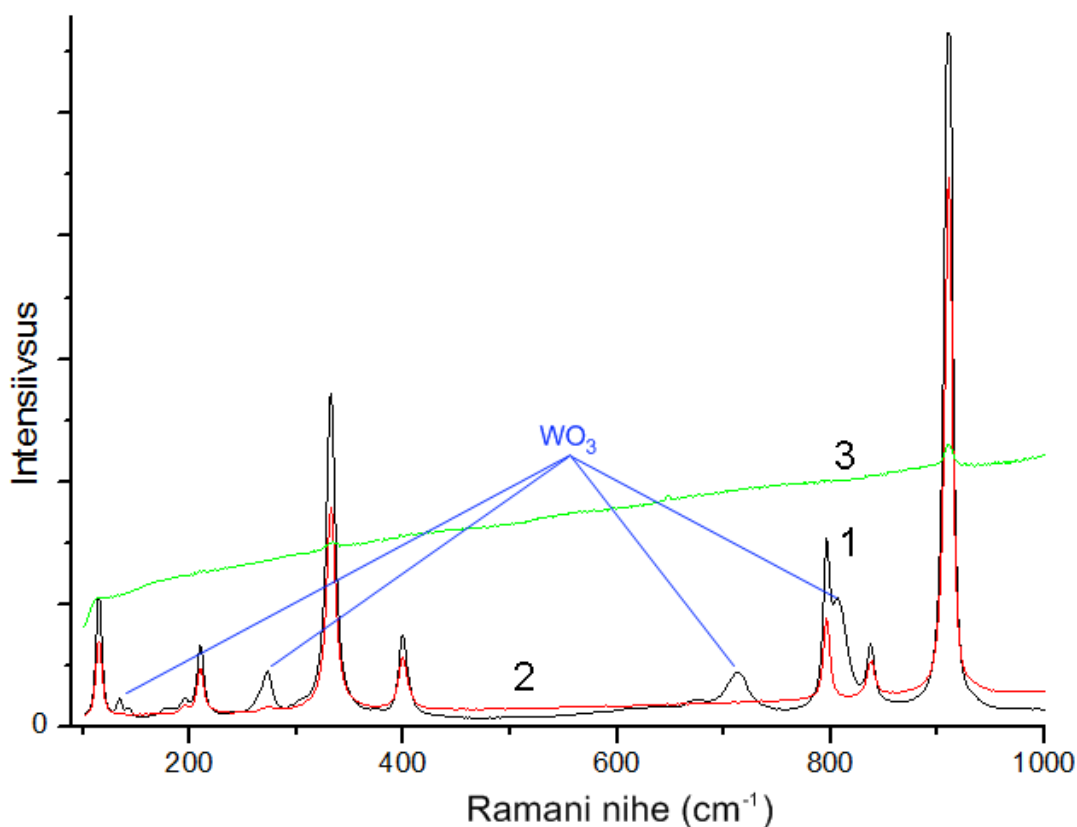
Pilt 2 SEM pilt samast CaWO_4 nanopulbrist, mis pildil 1, kuid väiksema suurendusega. Keskmine kristalliitide suurus 28 nm, arvatud XRD mõõtmistulemusest.

suhteliselt kitsas temperatuurivahemikus.

Elektronmikroskoopia uuring kinnitas XRD meetodiga saadud kristalliitide suuruse määramise tulemusi.

2.3.3. Raman spektrite uuring: CaWO_4 pulbrite faasikoostis

Kõiki kolme sünteesitud pulbrit uuriti, kasutades Raman spektroskoopiat (edaspidi lühidalt Raman). Raman uuringu käigus mõõdetakse objektilt mitte-elastselt hajunud valguskvandi energiat. Lihtsustatult öeldes ergastab valguskvant molekuli võnkumise tahkises virtuaalsele ergastatud energianivoole. Kui toimub relakseerumine ergastatud seisundist sama elektroonse energianivoo mõnele teisele võnke-alamnivoole, siis kiirgub madalama energiaga kvant. Tulemusena saadakse võnkespekter, mis iseloomustab aine faasikoostist.



Joonis 8. Raman spektrid nanopulbritele. 1 – esimene süntees, milles esineb WO_3 . 2 – 70 nm kristalliidiga ja 3 – 28 nm kristalliidiga on faasipuhtad.

Joonisel 8 on näha Raman uuringu tulemus, mis kinnitas esimeses sünteesitud pulbris WO_3 lisandfaasi olemasolu, mille võnkumised erinevad faasipuhta CaWO_4 joonest. Teise pulbri faasilist puhtust kinnitas lisaks XRD meetodile ka Raman mõõtmine. Kolmanda pulbri Raman spektris praktiliselt puudub võnkestruktuur. Mõõtetulemus ei anna peaaegu üldse infot

pulbri kohta, siiski on joonisel näha kõige tugevamate vibroonjoonte olemasolu, mis viitab sellele, et sünteesitud pulbris on kaltsiumvolframaat. Seda kinnitab ka XRD tulemus. Lisaks tuleb arvesse võtta, et kolmandal sünteesil saadud CaWO_4 kristalliitide keskmine suurus oli väikseim - 28 nm. Selline pulber hajutab Raman mõõtmistes kasutatava laseri signaali, mille lainepikkus on 520 nm. Seepärast puuduvad ka võnkumisi iseloomustavad vibroonjooned ja antud meetod ei anna enam lisainformatsiooni sünteesitud aine kohta. See fakt ilmestab vajadust kasutada erinevaid meetodeid materjalide omaduste määramiseks.

Proovide analüüs kolme väga erinevat meetodiga andsid kinnitust, et sünteesitud pulber vastab töö eesmärgile: saada väikse kristallisuurusega CaWO_4 pulber. XRD tulemusest saadi teada kristalliitide suurus ning faasiline koostis. SEM pilt kinnitas kristalliitide suurusearvutust ning Raman uuring kinnitas kahe pulbri puhul XRD tulemustest saadud faasi koostiseid.

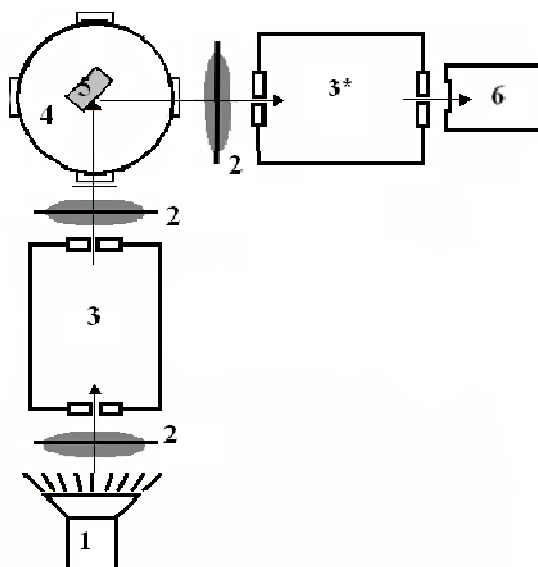
2.4. Pulbrite uurimine aeglahutusega spektroskoopia meetodil

2.4.1. Aeglahutusega spektroskoopia ja luminesentsmõõtmised

Kustumiskineetika ja luminesentsomaduste uurimiseks kasutati erinevaid katseseadme seadistusi. Enamasti kasutati sellise kompleksusega seadet, mille optiline skeem on toodud joonisel 9.

Enne mõõtmisi toimus pulbriliste proovide ettevalmistamine. Ühel juhul pressiti proov 5 mm läbimõõduga vasest aluse sisse, mis liimiti spetsiaalse hõbepastaga proovi aluse ehk krüostaadi külmsõrme külge. Pasta oli vajalik nii proovi kinnitamiseks alusele kui ka selleks, et krüotemperatuuridel tagada proovi ja külmsõrme vahel efektiivne soojusvahetus. Teisel juhul kasutati pulbriga täidetud kvartsküveti, mis vakumeeriti ning seejärel suleti küveti lahtine ots jootmise teel.

Kustumiskineetika mõõtmiseid teostati immersioonkrüostaadis temperatuuri-

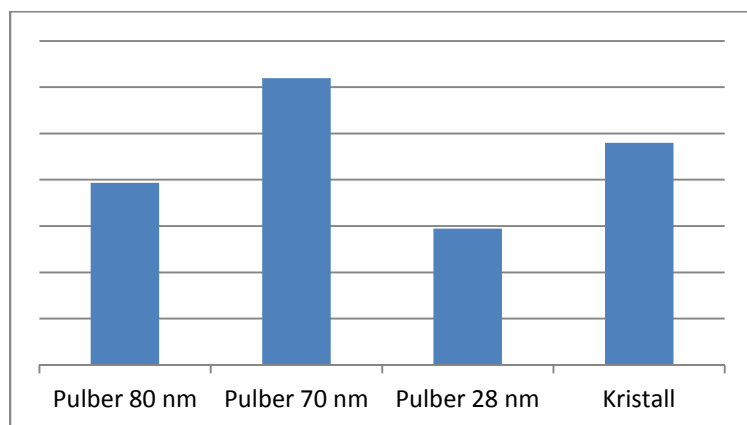


Joonis 9. Katseseade. 1. Kiirgusallikas, deuteriumlamp DDS-400 või Xe-lamp Perkin Elmer LS-1130-2 2. Lääts 3. Monokromaator DMR-4 4. Krüostaat 5. Proovi alus 6. Fotoelektronkordisti H8259-02select või Hamamatsu H6420-01.

vahemikus 2-300 K. Kiirgus- ja ergastusspektrid mõõdeti madalatel temperatuuridel SUPERLUMI sünkrotronkiirtel (DESY, Hamburg) [22]. Erinevatel temperatuuridel mõõdetud ergastus- ja kiirgusspektrid, mida käesolevas töös ei kasutata, on vajalikud teadusartiklaks, mis on ettevalmistamisel.

2.4.2. Luminestsentsi kiirgusspektrid ja intensiivsuse sõltuvus

Luminestsentsi intensiivsust mõõdeti kõigil proovidel. Proovid pressiti 5 mm läbimõõduga vaskalusesse ja liimiti objektiholderi külge. Seejärel mõõdeti samadel tingimustel proovide luminestsentsi intensiivsus toatemperatuuril. Tulemused on toodud joonisel 10. Kõige intensiivsemalt kiirgas teine pulber, mis oli faasipuhas ning kristalliidi suuruse poolest teine. Kõige suurema tera suurusega proovi kiirgust võis pärssida arvestatav kogus WO_3 . Kõige väiksema tera suurusega pulbri luminestsentsi kiirguse intensiivsus oli mõõdetutest väikseim. Li et al (2007) mõõtsid luminestsentsi intensiivsust CaWO_4 nanopulbritel ning said sarnased tulemused nagu käesolevas töös.



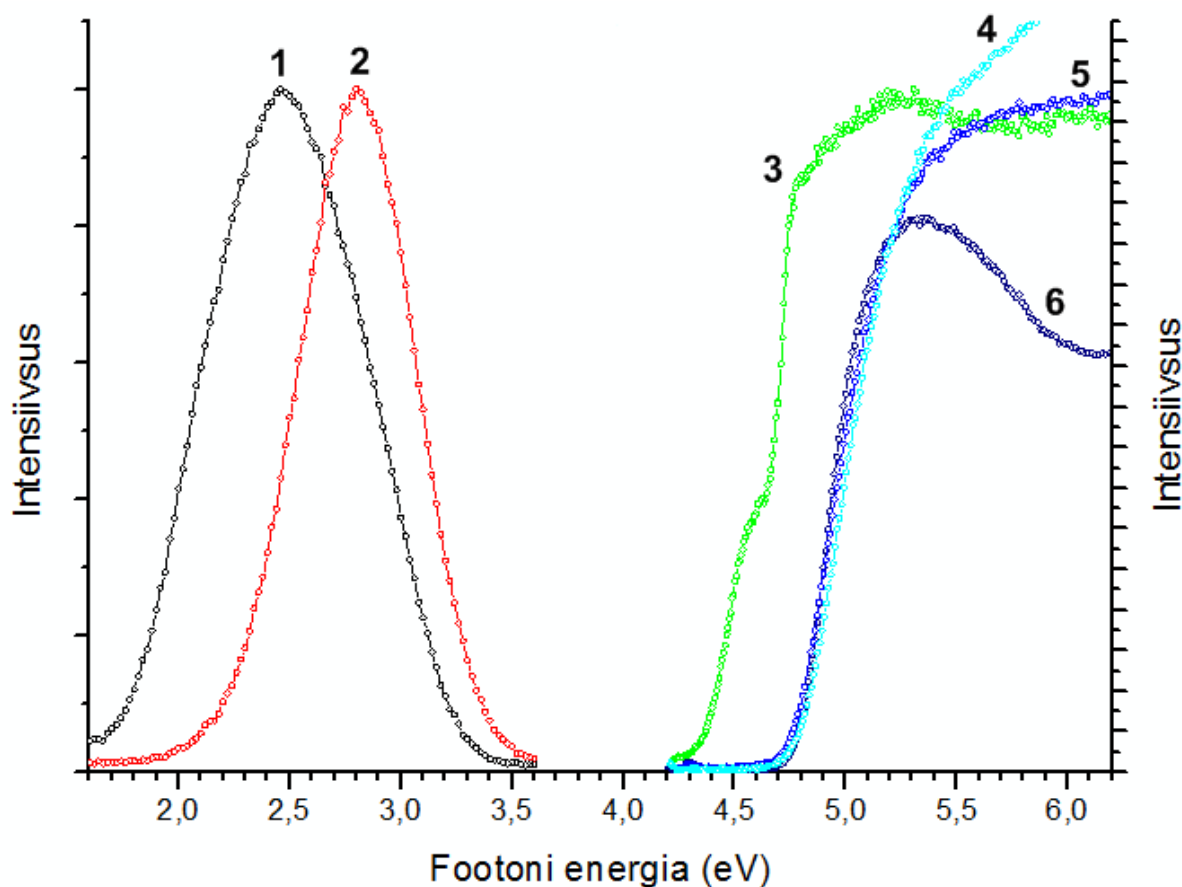
Joonis 10. Luminestsentsi intensiivsus (Y telg) erinevatel CaWO_4 proovidel. Ergastusenergia $E_{\text{exc}} = 5.5$ eV ja kiirgusenergia $E_{\text{em}} = 2.8$ eV.

2.4.3. CaWO_4 nanopulbrite kiirgus- ja ergastusspektrid

Proove ergastati sünkrotronkiirgusega ning mõõdeti kõikide proovide ergastus- ja kiirgusspektrid laias spektraalvahemikus – alates 4 eV kuni 20 eV.

Joonisel 11 on toodud võrdlevalt nanopulbrite ja varasemalt mõõdetud kristalli ergastusspektrid. Kiirguse energiaga (E_{em}) 2.89 eV jaoks mõõdetud ergastusspektrid on näidatud energiavahemikus (E_{exc}) 3.76 - 6.20 eV. Jooniselt on näha, et kristalli põhikiirguse ergastusspekter (joon 3) algab varem kui nanopulbritel, 4.3 eV juures. Kristalli ergastamisel footonitega energiavahemikus 4.2-4.7 eV registreeritakse kiirgus (joon 1), mis on nihkunud põhikiirguse suhtes madalamate energiatega poole. Seda kiirgust seostatakse Schottky defektide olemasoluga kristallis [13]. Joonisel 11 on näha CaWO_4 kristalli omakiirguse spekter (joon 2),

mis saadi ergastamisel 5.2 eV footonitega ja defektkiirguse spekter (joon 1), mis saadi ergastamisel 4.6 eV juures. Spektraalpiirkonnas 4.2-4.6 eV ei toimu ergastumist mitte ühelgi sünteesitud nanopulbril (jooned 4, 5, 6) ning iseloomulikku rohelist defektkiirgust ei esine.

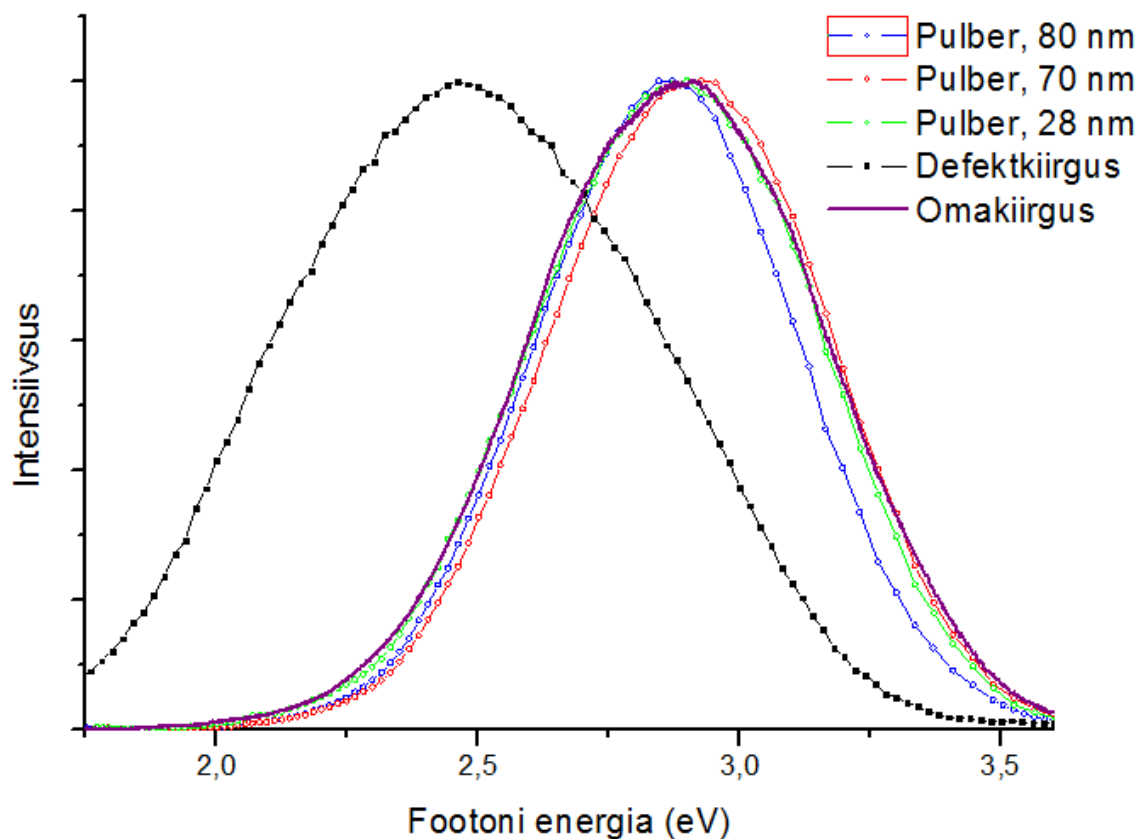


Joonis 11. CaWO_4 kristalli defektkiirguse (1, $E_{\text{exc}} = 4.7$ eV) ja omakiirguse spekter (2, $E_{\text{exc}} = 5.2$ eV), CaWO_4 kristalli ergastusspekter (3), kristalliidi suurusega 70 nm, 28 nm ja 80 nm nanopulbrite ergastusspektrid (vastavalt 4, 5 ja 6). Kõik ergastusspektrid saadi 2.89 eV kiirguse mõõtmisel.

Nanopulbrite ja kristalli erinevus seisneb lisaks defekti kiirguse puudumisele ka nihkes ergastusspektri alguses. Nanomõõtmelisusega kaasneb keelutsooni laienemine [16, 17]. Samas esineb see efekt süsteemides, kus osakeste suurus on võrreldav eksitoni mõõtmega. On vähe tõenäoline, et sünteesitud pulbrites (osakesed keskmise suurusega 28 nm) leiab aset, sest väikese raadiusega eksitonide raadiused on mõne nanomeetri suurusjärgus. Ergastusspektrite nihke põhjuseks võib olla defekt-tsentrile vähesus nanopulbrites, kuid see küsimus vajab veel uurimist.

Joonisel 12 on kõikide sünteesitud pulbrite kiirgusspektrid, mis on väga sarnased kristalli kiirgusspektriga, kuid väikesed erinevused siiski on. Nanopulbrite kiirgusspektrid on veidi kitsamad ja nende kiirgusmaksimumid võrreldes kristalliga paiknevad erinevatel

kohtadel. Antud töös ei osata sellele põhjuseid seletada, kuna nanopulbrite mõõtmistingimused olid samad.

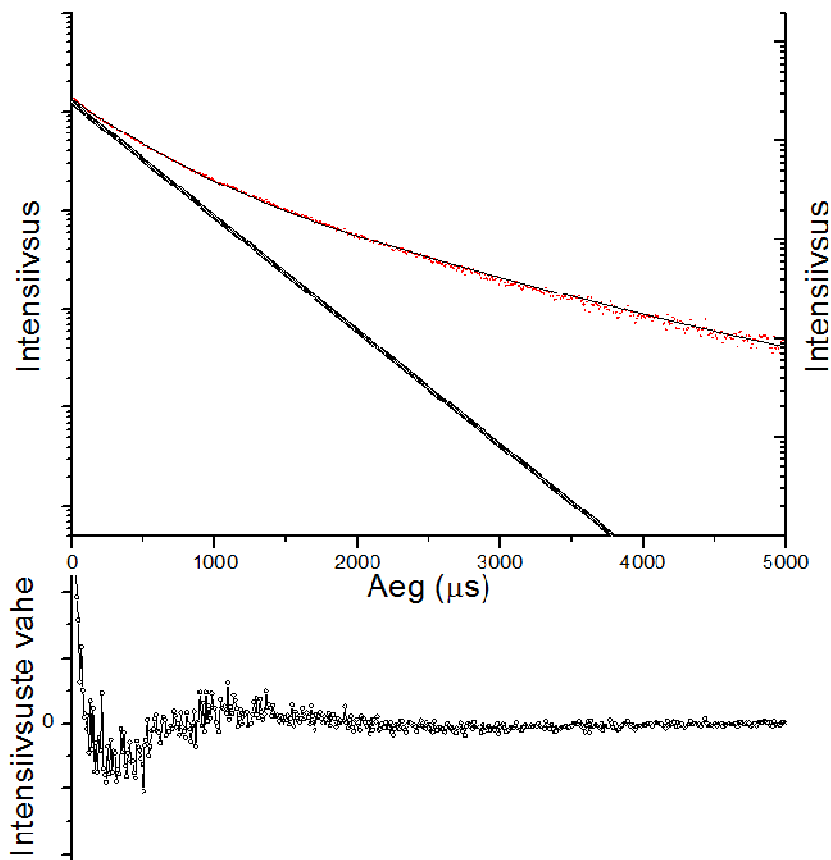


Joonis 12. Kiirgusspektrid kristalli ja nanopulbrite jaoks ergastusel $E_{\text{exc}} = 6.2$ eV. Kristalli defektkiirguse spekter mõõdeti ergastusel $E_{\text{exc}} = 4.7$ eV.

2.4.4. CaWO_4 kiirguse kustumiskineetika

Kustumiskineetikat uuriti ainult kolmandal pulbril, kus kristalliitide suuruselt tingituna peaksid oodatavad efektid olema kõige nähtavamad. Luminestsentsi kustumisaja mõõtmisest ja selle võrdlemisest kristalliga selgus, et nanopulbri kustumiskarakteristika erineb kristalli omast märgatavalt. Nimelt on nanopulbri põhikiirguse kustumine temperatuuridel $T < 10$ K mitte-eksponentsiaalne ja keskmine kustumisaeg pikem (joonis 13a). Kiirguse kustumiskirusele kvantitatiivse hinnangu andmiseks lähendati kustumiskõverad kahe eksponentsiaalse komponendiga. Joonis 13b kinnitab, et kaks eksponenti tegelikult ei kirjelda eksperimentaalset kõverat, kuna eksperimentaalse ja arvutatud kõverate vahe ostsilleerub. Selline võnkumine iseloomustab vastavate kõverate lõikumist. Siiski iseloomustavad need kahte erinevat kiirgustsentrite gruppi, kusjuures lühema kustumisaja väärtus on lähedane

kristalli põhikiirguse kustumisajale, samas kui teine kustumisaeg on märgatavalt pikem. Põhjuseks võivad olla nanomõõtmelisusest tulenevad efektid.



Joonis 13 a) 28 nm tera suurusega CaWO_4 pulbri eksperimentaalne kiirguse kustumiskõver (punktid), selle kahe eksponendiga lähendus (joon) ning kristalli põhikiirguse kustumine (ringid). $E_{\text{exc}} = 5.05$ eV ja $E_{\text{em}} = 2.9$ eV
b) Eksperimentaalse kustumiskõvera ja kahe komponendiga lähendatud kustumiskõverate vahe.

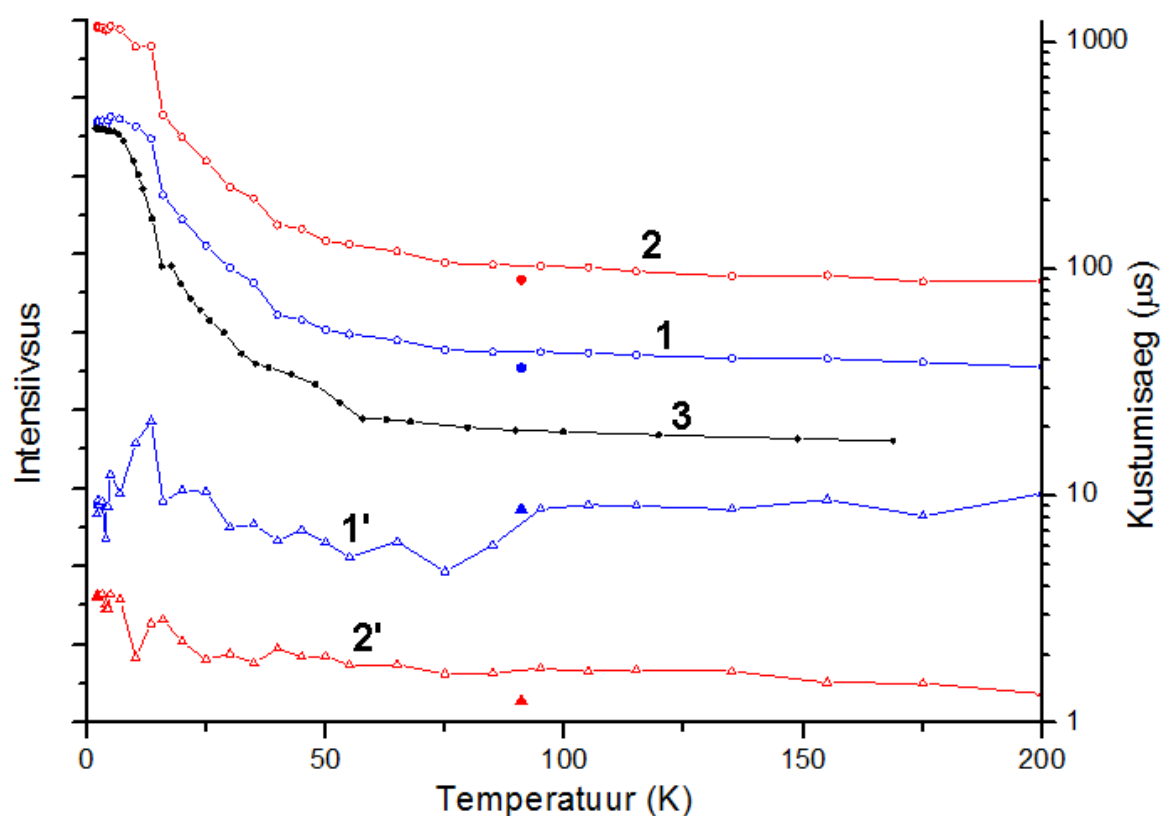
Kristallis on peaaegu kõikidel kiirgustsentritel samad tingimused, neid ümbritseb suhteliselt homogeenne kristallivõre. Kristalli pinnal asetsevate kiirgustsentrite arv on väga väike võrreldes kõikide kiirgustsentritega kristalli sisemuses.

Nanomõõtmelistel pulbritel, mille kristalliitide suurus jääb vahemikku 28-80 nm, on pinna-ruumala suhe oluliselt suurem. Seega võib oletada, et lühem kustumisaeg vastab keskmisele väärtusele, mis iseloomustab nanotera keskel

lokaliseerunud eksitonide kiirgust. Pikem kustumisaeg vastab tsentritele, mis asuvad pinna lähedal. Võttes arvesse nanoterade suuruse dispersiooni, on arusaadav, et ka vastavad kustumisaja väärtused võivad mõnevõrra varieeruda, kuna triplettseisundi parameetrid (spinorbitaalne lõhestumine ja elektronüleminekute tõenäosused) sõltuvad oluliselt tsentri struktuurist ja ümbruskonnast.

Eelnevalt kirjeldatud kustumisaegade jaotus säilib ka proovi temperatuuri tõstmisel. Võrreldes kristalli kiirguse kustumisaega muutuvad mõlemad nanopulbri kiirguse keskmistatud kustumisajad temperatuuriga väga sarnaselt kristallikiirguse kustumisaajale (võrdle kõverad 1, 2, 3 joonisel 14). Mõlemat komponenti on võimalik vähemalt kuni 200 K, kusjuures nende suhteline intensiivsus praktiliselt ei muutu (kõverad 1', 2').

Joonisel 14 on nelja sümboliga välja toodud sama pulbri kustumisajad ja valgussummad mõõdetuna aastase vahega. Ilmneb, et aeglase komponendi intensiivsuse osakaal on märgatavalt vähenenud võrreldes värskelt sünteesitud pulbriga. Ka mõlema komponendi kustumisajad on lühenenud umbes 10%, kusjuures nanopulbri lühem kustumisaeg on muutunud sarnasemaks kristalli omale. See näitab, et aja jooksul toimuvad muutused. Pulbri pikaajalisel säilitamisel võis toimuda nanopulbritele iseloomulik terade „kokkusulamine“ ehk tera keskmise mõõdu suurenemine, mille tõttu muutus osakese sisemuse ja pinnaga seotud eksitonide hulga suhe.



Joonis 14. Tera suurusega 28 nm pulbri (1, 1', 2, 2') ja kristalli (3) kustumisaegade (1, 2) ja intensiivsuste (1', 2') sõltuvus temperatuurist. Täidetud sümbolitega on tähistatud samad parameetrid 91 K juures aasta möödudes. $E_{exc} = 5.05$ eV ja $E_{em} = 2.9$ eV.

Sellega kinnitasid kiirus ja ergastusspekrid, et sünteesiti õige aine. Nanomõõtmelisusega kaasnevate efektide tõttu erinevad nanopulbri kustumismomadused kristalli omadest. Kristallides esineva WO_3 tsentritega seotud neeldumine ja sünteesitud proovides puudub. Kustumiskineetika uurimine tõi välja vähemalt kaks erinevate omadustega eksitonide olemasolu proovides: pinnaga seotud ja kristallisisesed. See avastus on mõnevõrra üllatav, sest tegemist on väikese raadiusega Frenkeli eksitonidega, mis pole kergesti erinevate häirituste poolt mõjutatavad.

3. Kokkuvõte

CaWO_4 nanopulbrite süntees põletusmeetodil viidi edukalt läbi. Saadud nanopulbrite omadused sõltuvad eelkõige reaktsioonis kasutatud kütusest. β -alaniini kasutamine tekitas proovidesse WO_3 märgatavalt suuremas koguses. Selle faasi olemasolu kinnitasid nii XRD analüüs kui ka Raman spektrite uurimine. Kütuse vahetamisega vähemaktiivse ja vähem süsinikku sisaldava karbamiidi vastu õnnestus saada süsiniku suhtes puhtamad proovid. See võimaldas kasutada lühemaid järelkuumutamisaegu madalamal temperatuuril ja seega piirata kristalliitide kasvamist kuumutamise käigus. Kokku saadi kolme erineva kristalliidi suurustega pulbrid, millede keskmised väärtused olid 80 nm, 70 nm ja 28 nm. Viimase pulbri kristalliidi tera suurust kinnitas lisaks röntgendifraktsioonile ka SEM uuring. SEMi pildid andsid lisainformatsiooni kristalliidi suuruse vähesest dispersioonist. Faasipuhas nanomõõdus kristalliitidega pulber vastas töö eesmärgile.

Nanopulbrite luminesentsi uurides leiti, et väikseima kristalliidiga objekti luminesentsi intensiivsus on madalam kui suurema teraga proovide puhul.

Saadud proovide olulisim tulemus oli CaWO_4 kristallile iseloomulike võredefektide, WO_3 tsentrite ehk hapniku vakantside, puudumine. Ergastusspektrites puudusid fundamentaalneeldumise ääre all paiknevad neeldumisribad, kus roheline kiirgus tavapäraselt ergastub. Kiirgusspektrites oli tuvastatav ainult omakiirgus maksimumiga 2.88 eV. Saadud mõõtetulemused näitavad samuti, et nanopulbri ergastumine algab suurematel energiatel kui kristalli puhul. See viitab struktuuridefektidevähesusele nanopulbrites.

Luminesentsi kustumiskineetika uurimisest võis järeldada, et väikseima teraga nanopulbri kiirguse kustumisaeg oli keskmiselt suurem kui kristallil ning kustumine, erinevalt kristallist, ei ole eksponentsiaalne. Seda põhjustavad kiirgustsentrite erinevad tingimused.

Nanopulbri kiirguse kustumiskineetika analüüs lubas oletada kahte tüüpi kiirgustsentri olemasolu. Oletati, et ühed lokaliseerunud eksitonid asuvad kristalliidi keskel ning nende kustumisaeg on lühem. Teised eksitonid asuvad kristalliidi pinna lähedal ning neil on pikem kustumisaeg. Erinevate pulbrikiirguse komponentide ja kristalli kiirguse kustumisaegad ja intensiivsused sõltuvad sarnaselt temperatuurist.

Kordusuuringust selgus, et kustumisparameetrid olid väikseima teraga pulbril muutunud ühe aasta jooksul. Aeglase kustumiskomponendi osatähtsus oli langenud, mis viitab nanopulbri „vananemise“ protsessidele.

Läbiviidud uuringud kinnitavad, et CaWO_4 nanopulbritel on perspektiivi stsintillaatormaterjalidena puuduva defektikiirguse tõttu. Edukaks kasutamiseks oleks vaja valmistada sellest optilised läbipaistvad keraamikad. Üks võimalus oleks kasutada aine

paagutamist kõrgetel rõhkudel. See on sobiv viis optiliste keraamikate saamiseks piisavalt madalatel temperatuuridel, et vältida kristalliitide suuruse kasvu ja materjali saastumist lisandioonidega.

Tänuavaldused

Soovin tänada oma juhendajaid Vitali Nagirnõid ja Marco Kirmi igakülgse abi eest, Aarne Maaroosi abi eest proovide sünteesimisel ja töötlemisel, Hugo Mändarit abistamise eest XRD analüüsil, Jekaterina Kozlovat ning Arvo Tõnisood SEM piltide eest, Eliko Tõldseppa abi eest Raman spektrite mõõtmisel ning Ivo Rometit nõuannete eest.

Kasutatud kirjandus

- [1] M. Nikl „Scintillation detectors for x-rays“ *Measurement Science and Technology*, 17, R37-R54, 2006.
- [2] G. Blasse, B. C. Grabmaier *Luminescent materials* (Springer-Verlag, Berliin, 1994).
- [3] D. Errandonea, F. J. Manjón, N. Garro, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, C. Y. Tu „Combined Raman scattering and ab initio investigation of pressure-induced structural phase transitions in the scintillator ZnWO_4 “ *Physical Review B*, 78, 054116, 2008.
- [4] M. Moszyński, M. Balcerzyk, W. Czarnacki, A. Nassalski, T. Szczęśniak, H. Kraus, V.B. Mikhailik, I.M. Solskii „Characterization of CaWO_4 scintillator at room and liquid nitrogen temperatures“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 553, 578-591, 2005.
- [5] S. Gascon-Shotkin, „Status of the CMS PbWO_4 Electromagnetic Calorimeter“ *Nuclear Physics B*, 150, 86-92, 2006.
- [6] W. Koechner *Solid-State Laser Engineering* 40, 44 (Springer, Berliin, 2006).
- [7] R. Lacombe-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García, and A. Segura „Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius“ *Europhysics Letters*, 83, 37002, 2008
- [8] Z. Shao, Q. Zhang, T. Liu, J. Chen „First-principles study on electronic structure and absorptionspectra for the CaWO_4 crystal with oxygen vacancy“ *Computational Materials Science*, 43, 1018–1021, 2008.
- [9] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams „Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 “ *Physical Review B*, 57, 12738-12750, 1998.
- [10] E. Orhan, M. Anicete-Santos, M. A.M.A Maurera, F. M. Pontes, A. G. Souza, J. Andre's, A. Beltra'n, J. A. Varela, P. S Pizani, C. A. Taft, E. Longo „Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis,“ *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 1284–1291, 2005.
- [11] R. Grasser, A. Scharmann, K.-R. Strack „On the intrinsic nature of the blue luminescence in CaWO_4 “ *Journal of Luminescence*, 27, 263-272, 1982.
- [12] L. Gracia, V. M. Longo, L. S. Cavalcante, A. Beltra'n, W. Avansi, M. S. Li, V. R. Mastelaro, J. A. Varela, E. Longo, J Andre's „Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation“ *Journal of applied physics*, 110, 043501, 2011.
- [13] A.B.Campos, A. Z. Simoes, E. Longo, J. A. Varela, V. M. Longo, A. T. de Figueiredo, F. S. De Vincente, A. C. Hernandes „Mechanisms behind blue, green, and red

photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders“ Applied physics letters, 91, 051923, 2007.

[14] V. B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M. Itoh, M. Koike, I. K. Bailiff „One- and two-photon excited luminescence and band-gap assignment in CaWO_4 “ Physical Review, B, 69, 205110, 2004.

[15] Z. Lou, M. Cocivera “Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis“ Materials Research Bulletin, 37, 1573-1582, 2002.

[16] V. B. Mikhailik, H. Kraus, S. Henry, A. J. B. Tolhurst „Scintillation studies of CaWO_4 in the millikelvin temperature range“ Physical Review, B, 75, 6684–6689, 2007.

[17] G. D. Scholes, G. Rumbles „Excitons in nanoscale systems“ Nature materials, 5, 683-696, 2006.

[18] Y. Su, G. Li, Y. Xue, L. Li „Tunable Physical Properties of CaWO_4 Nanocrystals via Particle Size Control“ The Journal of physical chemistry C, 111, 6684–6689, 2007.

[19] C. Dujardin, D. Amans, A. Belsky, F. Chaput, G. Ledoux, A. Pillonnet „Luminescence and Scintillation Properties at the Nanoscale,“ IEEE Transactions on Nuclear Science, 57, 1348-1354, 2010.

[20] X. Lou, D. Chen „Synthesis of $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphor powders via a combustion process and its optical properties“ Materials Letters, 62, 1681–1684, 2008.

[21] H. Mändar *Röntgendifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs* (Eesti, Tartu, 1999).

[22] G. Zimmerer „SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation“ Radiation measurements, 40, 859-864, 2007.

[23] L. Li, Y. Su, G. Li „Size-induced symmetric enhancement and its relevance to photoluminescence of scheelite CaWO_4 nanocrystals“ Applied Physics Letters, 90, 054105, 2007.

Synthesis and spectral kinetics studies of nanosize CaWO_4 powder

Ryan Saar

Summary

CaWO_4 nanopowders were synthesized successfully by combustion process. Properties of synthesized nanopowders depend mostly on the oxidizer. Using β -alanine as combustion fuel produced noticeable amount of WO_3 phase, which was confirmed by X-ray diffraction method and Raman spectra measurements. For the next two synthesis β -alanine was replaced by carbamide. The latter fuel contains less carbon and is less oxidizing. This provided samples that contained less carbon, which means less postsynthesizing heat treatment that results in slower crystallite growth during heating process. In total, 3 powders were synthesized. Average grain sizes were 80 nm, 70 nm and 28 nm. Scanning electron microscopy confirmed the grain size and additionally gave information on grain shape and size distribution. Pure small-grained crystals meet the aim of this study.

CaWO_4 nanopowder with the smallest grain size showed the least luminescence.

Samples showed that the tungstate crystal lattice's characteristic defect, the presence of WO_3 phase which is also known as oxygen vacancy, is non-existent in nanopowders. Excitation spectra did not show any WO_3 -related excitation, which is usually observed below the fundamental adsorption edge. Emission Spectra only showed intrinsic luminescence with the peak maximum at 2.88 eV. The onset of excitation spectra of nanopowders was observed at higher energies, which indicates a low number of structural defects in nanopowders.

After studying luminescence decay kinetics we can infer that the decay time in nanopowders is longer than that in crystals. Also the decay curve is not exponential. This phenomenon is caused by the different conditions the emission centers are exposed in nanopowders compared to crystals.

The analysis of nanopowder decay kinetics allowed to assume that there are 2 types of emission centres. It was presumed that one type of excitons are located in the center of the crystallites and their decay time is shorter. The other type of excitons are located near the surface and their decay time is longer. Emission decay times and luminescence intensity of crystals and nanopowders depend on the temperature in a similar way.

Repeated study of the decay kinetics of the 28-nm grain size sample showed minor changes in results during one year. Slow decay component intensity has decreased as compared to that of the fast component, which indicates „ageing“ processes taking place.

Conducted studies confirm that CaWO_4 nanopowders have prospects to be used as scintillating materials because of the absence of defect emission. To successfully use them, nanopowders need to be manufactured into transparent optical ceramics. One option to do this is using high-pressure sintering. This method is good enough to produce optical ceramics at low temperatures preventing crystallite size growth and unwanted doping.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ryan Saar _____
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: 24.05.1989 _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Nanomõõtmelise CaWO_4 pulbri süntees ja spektraalkineetilised uuringud _____

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on Vitali Nagirnõi ja Marco Kirm _____
(*juhendajate nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 29.05.2013